

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-237103
(43)Date of publication of application : 23.08.2002

(51)Int.Cl.

G11B 7/24
B41J 2/01
B41M 5/00
B41M 5/40
G11B 11/105

(21)Application number : 2001-031744

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 08.02.2001

(72)Inventor : TSUBOYA KANAKO
KONNO SHINJI
KAWAMURA YUJI

(54) OPTICAL RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an optical recording medium having a surface printable with a photograph-like image having high fineness and gloss.

SOLUTION: The optical recording medium has an ink absorptive resin layer of ≥ 30 to ≤ 150 in 60° mirror finished surface glossiness on the surface as the outermost layer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.02.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-237103
(P2002-237103A)

(43) 公開日 平成14年8月23日 (2002.8.23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
G 1 1 B 7/24	5 7 1 5 3 5	G 1 1 B 7/24	5 7 1 A 2 C 0 5 6 5 3 5 C 2 H 0 8 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	A 2 H 1 1 1
B 4 1 M 5/00		G 1 1 B 11/105	5 2 6 E 5 D 0 2 9
5/40		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y 5 D 0 7 5
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-31744(P2001-31744)

(22) 出願日 平成13年2月8日 (2001.2.8)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 坪谷 奏子

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 今野 信次

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 曉司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 写真様の、高精細で光沢のある画像を印刷できる表面をもつ、光記録媒体を提供する。

【解決手段】 最外層として、表面の60°鏡面光沢度が30以上150以下であって且つ、インク吸収性樹脂層を有することを特徴とする光記録媒体。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 最外層として、表面の 60° 鏡面光沢度が 30 以上 150 以下であるインク吸収性樹脂層を有することを特徴とする光記録媒体。

【請求項 2】 最外層として、表面粗さ (Ra) が 0.40 μm 以下であるインク吸収性樹脂層を有することを特徴とする光記録媒体。

【請求項 3】 最外層である樹脂層の、表面の 60° 鏡面光沢度が 30 以上 150 以下である、請求項 2 記載の光記録媒体。

【請求項 4】 最外層が、紫外線硬化性樹脂組成物を用いて形成されたものである、請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の光記録媒体。

【請求項 5】 最外層が、多孔性アルミナ微粒子または多孔性シリカ微粒子を含有することを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の光記録媒体。

【請求項 6】 最外層である樹脂層に接して、または他の層を介して、紫外線硬化性樹脂組成物を用いて形成された不透明な下地層を有する、請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の光記録媒体。

【請求項 7】 最外層である樹脂層に接して、または他の層を介して、紫外線硬化性樹脂組成物を用いて形成されたインク吸収性の下地層を有する、請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の光記録媒体。

【請求項 8】 下地層が不透明な層である、請求項 7 記載の光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、印刷可能な最外層を有する光記録媒体に関するものである。なお、「印刷可能」とは、各種筆記用具による筆記やインクジェットプリンターや感熱転写プリンター等の各種プリンターでの印刷が可能であることをいう。特に本発明では、フルカラーインクジェットプリンターや感熱転写プリンターの印字特性、より詳しくは、印字後の印刷面の光沢が写真同様優れた美観を有する光記録媒体を提供できる。

【0002】

【従来の技術】レーザーによる情報の書き込み及び／又は読み取りが可能な光記録媒体（光ディスク）は、従来の記録媒体に比し、記録容量が大きく且つランダムアクセスが可能であることから、オーディオソフト、コンピュータソフト、ゲームソフト、電子出版などの分野における記録媒体として広く使用されている。

【0003】光記録媒体は、情報の記録及び再生が可能な追記型と、記録後にデータの消去が可能な書き換え型の二種類に分けられる。そのなかで、CD方式の光記録媒体であるCD-R（追記型）、CD-RW（書き換え型）は、近年、利用者が急激に増加している。これらのCDは、利用者がそれぞれ利用者固有の種々の情報やデータを書き込んで使用することが出来、更にCD-RはCD-ROMと互換性を

有する。また最近では、DVD方式の光記録媒体であるDVD-R（追記型）、DVD-RW（書き換え型）等も普及し始めている。

【0004】上記の様な光記録媒体の利用者にとっては、媒体にどんな情報が記録されているかを一見して分かるようにしておくことが好ましい。また、媒体にデータを入れて末端ユーザーに媒体を販売するような、少量多品種の情報媒体を扱う業者の場合には、商品のラベリングという観点から、媒体表面に各種筆記用具による筆記性や、各種プリンターでの印刷性を有することが求められている。

【0005】また近年、光記録媒体の使用が一般ユーザーに広がるのに伴い、ディスクのレーベル面のデザインの目的として、記録内容を判別するだけでなく、芸術性を高めたり、写真のような高品位の画像を印刷して楽しみ、データの作成者本人が所望のパターンで自在にデザインしたいという要望が増加している。上記の様な媒体表面へのデザイン形成方法として、従来より、紙やフィルムのラベルを媒体表面に直接貼り付ける方法が提案されており、各自の好みにデザインされた絵や文字を媒体表面に自由に表現でき、個人用の安価なプリンターで手軽に複製できるという利点を有する反面、以下のような欠点も有している。

(1) 媒体表面のラベルの重さの分布により、回転ブレを発生し、高速回転時に記録及び再生信号のエラーを発生しやすい。

(2) ラベルと媒体との位置合わせのずれが生じやすく、重さのバランスを欠いて(1)のような問題を生じる他、失敗して剥がそうとすると、媒体の保護層、記録層までも破壊して媒体が使用できなくなってしまう。

(3) ラベルが剥がれかかったり、剥がれたりした場合、ドライブ装置内で引っかかりディスクやドライブを破壊するおそれがある。

(4) ラベルが吸湿や温度変化により膨張、収縮して、媒体を変形させ、高速回転時に記録及び再生信号のエラーを生ずる。

【0006】このような欠点を解決するものとして、光記録媒体の記録再生光入射面と反対の面（以下、レーベル面と呼ぶ）に直接印字が可能な光記録媒体と、この様な媒体専用のプリンターが発売され、利用が増加している。この様なプリンターの多くは水性液体インクジェット記録方式であり、インクジェットプリンターのインクが受容可能な吸水性のレーベル面を有している光記録媒体も数多く販売されている。このインクジェットプリンター等のインクが受容（吸収）可能なレーベル面の最表層を以下プリンタブル層と呼ぶ。

【0007】プリンタブル層を構成する成分としては、例えば特開平 7-169100 号広報には親水性ポリマー、親水性モノマー、および吸水性／吸油性の有機／無機フィラーを含有する紫外線硬化樹脂組成物により、印

刷可能な保護層（最外層）を形成した光記録媒体が提案されている。また、上記の系の印刷性の不十分な点を解決し、光記録媒体のプリンタブル層において鮮明な画像形成を可能にする方法として、特開2000-57635公報には、プリンタブル層に形成された画像の滲み防止、鮮明性を高め、層上に形成された画像及びプリンタブル層そのものの耐水性も高めることができ、しかも光記録媒体の記録特性を劣化させることがなく、生産性も良好なプリンタブル層が提案されている。

【0008】この公報に提案されている構成において、吸水性のフィラー及び親水性樹脂がインクジェットプリンターのインクの溶媒である水分を吸収し、保持することによって、紙に印刷するのと同じように、光記録媒体のレーベル面にインクジェットプリンターで印刷することを可能にしている。更に、平均粒径200nm以下の微粒子により形成される層中の微細構造によってインクを層中に横方向に拡散することなく吸収し、またカチオン系樹脂の添加によってインクジェットプリンターのインク分子のプリンタブル層中での拡散、移動を抑えて、滲みの少ない鮮明な画像を得ることが出来、しかも印刷画像が水滴などに触れた場合でもインクの流れ出しの少ないプリンタブル層が得られる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】この様なプリンタブル層をもつ光記録媒体を利用することにより、一般ユーザーにおいても光記録媒体のレーベル面にタイトル名、番号、絵柄などの画像を形成することが可能になり、レーベル面へのデザインの自由度は飛躍的に増大した。

【0010】しかし、従来これらのプリンタブル層をもつ光記録媒体では、インクの水分を吸収しやすくするため表面が粗かったり、画像を印刷した部分がインクの水分を吸収すると光を反射しにくくなることによって、表面に光沢をもたせることは出来ず、マット調の仕上がりのものでしか作ることができなかった。一方、インクジェットプリンター専用の印刷用紙では、画質の向上に伴い少しでも写真に近い印字画像を得るため、表面に光沢を持たせた高級仕様が市販され、広く受け入れられている。この光沢紙では光沢を付与すると共に、紙の最表面に出ている粒子を微細なものにすることにより、インクの広がり、滲みを小さくして、印刷後の画像がより鮮明に見える効果を有する。

【0011】これらの専用紙における印刷後の仕上がりと比較して、光記録媒体のプリンタブル層は該層表面の粗さ（通常、算術平均粗さRaが0.8 μ m程度、滑らかなものでも0.6 μ m程度である。）、表面の吸水性粒子の大きさ、光沢のなさ（通常、60°鏡面光沢度が20以下程度）などから印刷性能が劣ったものとなっており、紙で実現可能な高精細のデザインでも光記録媒体のレーベル面上には再現できないという問題を有していた。

【0012】

【問題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討の結果、光記録媒体のレーベル面最外層を、表面粗さが小さく、光沢がありしかもインクの吸収性能を有する層とすることにより、ユーザーがインクジェットプリンターや感熱転写プリンターで媒体表面に自在に写真と同等の品質をもつ高精細な画像を印刷することが可能な、光沢のあるプリンタブル層有する光記録媒体を提供することができた。

【0013】すなわち本発明の要旨は、最外層として、表面の60°鏡面光沢度が30以上150以下であるインク吸収性樹脂層を有することを特徴とする光記録媒体に存する。また本発明は最外層として、表面粗さ（Ra）が0.40 μ m以下であるインク吸収性である樹脂層を有することを特徴とする光記録媒体に存する。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の光記録媒体は、（1）表面の60°鏡面光沢度が30以上150以下である、（2）表面粗さ（Ra）が0.40 μ m以下である、の少なくともいずれか一方を満たし、且つ（3）インク吸収性樹脂層を、最外層として有する。

【0015】なお、本発明の効果はインクジェットプリンターを用いてレーベル面に印刷した場合に顕著であるが、本発明の光記録媒体における最外層は、従来の光記録媒体における印刷受容層と較べて最外層表面が滑らかであるため、感熱転写型プリンターにて印刷した場合にも、美しいレーベル面を提供することができる。なお、もちろん印刷ではなく通常の筆記具で記入してもかまわない。

【0016】60°鏡面光沢度は、JIS K5400

7.6の記載に準じて測定された値である。60°鏡面光沢度が30未満の場合は、光記録媒体の最外層表面の光沢が不十分であるため、インクジェットで印刷した後、鮮明で光沢感のある画像が得られない。また150を超える場合は、光記録媒体の最外層からの反射成分が著しく大きくなり、最外層に印刷した画像を長時間見続けることが、困難となるので、好ましくない。又、製造コストが高くなるという問題が発生する。60°鏡面光沢度は、50～120であるとなお好ましい。

【0017】表面粗さは、市販の表面粗さ計を用いて測定することができる。表面粗さが0.40 μ mを超えると、最外層表面からの乱反射成分が大きくなる為、ヘーズ（曇り度合）値が大きくなり、印刷した画像が見かけ上鮮明でなくなるという問題が生じるおそれがある。表面粗さ（Ra）は、0.30 μ m以下であるとより好ましい。

【0018】本発明の光記録媒体は、（1）または

（2）のいずれかを満たすことが必須であるが、（1）および（2）を満たしていると、更に好ましい。本発明

の光記録媒体における最外層である光沢プリンタブル層は、インク吸収性を有する。インクとしては、インクジェット用インクに用いられるような水系インクであっても有機溶媒系インクであってもよく、本発明の光沢プリンタブル層は有機溶媒系又は水系のいずれも吸収可能なものが好ましいが、汎用的な印刷手法であるインクジェット記録では水を溶媒とする水系インクが一般的であるため、特に吸水性に優れたものが実用上好ましい。

【0019】次に、最外層である光沢プリンタブル層の組成および形成方法等について説明する。一般に、紙やフィルムに印刷受容層を形成する手段としては、水や他の溶媒に可溶性の樹脂をバインダーとして含んだ組成物を塗布し、乾燥する方法が知られている。この場合、当然ながら、印刷受容層自身の耐水性、耐溶媒性が弱い。また、乾燥時間は最低数分間必要であり、光記録媒体の製造工程においては生産性の点でも好ましくない。また、乾燥熱の影響により、媒体の特性が劣化する恐れもある。これに対し、本発明では、例えば紫外線（UV）硬化性樹脂をバインダーとする樹脂組成物（紫外線硬化性樹脂組成物）を光記録媒体のプリンタブル層（印刷受容層）の原料として使用することにより、層自身の耐水性、耐溶媒性が高いプリンタブル層を形成できる。

【0020】一般に紫外線硬化性樹脂は、ラジカル反応タイプの樹脂とイオン反応タイプの樹脂とがあるが、一般にイオン反応タイプの樹脂は反応速度が遅いため、ラジカル反応タイプの樹脂が好適に使用される。ラジカル反応タイプのUV硬化樹脂は、通常、少なくとも、樹脂モノマー成分および光重合開始剤を使用し、更に、必要に応じて樹脂オリゴマー成分を使用して調製される。樹脂モノマー成分や樹脂オリゴマー成分を種々選択することにより、用いるインクの液性に応じた様々な特性の印刷受容層を得ることが出来る。すなわち、樹脂モノマー成分の種類と量により、粘度、硬度などが変化し、樹脂オリゴマー成分の種類と量により、硬度、密着性、耐水性、耐湿性などが変化する。なお本発明におけるオリゴマーとは、分子量8000以下程度の重合体を表す。

【0021】樹脂モノマー成分としては、単官能または多官能モノマーの何れであってもよいが、プリンタブル層における架橋密度を上げて強度を保持するため、多官能モノマー成分を一定量含むのが好ましい。単官能モノマーとしては、例えば、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ノニルフェノキシエチルアクリレート、N-ビニルピロリドン、2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシヘキサノリドアクリレート、1,3-ジオキサランアルコールのε-カプロラクトン付加物のアクリレート、1,3-ジオキサランアクリレート等

が挙げられる。

【0022】多官能モノマー成分としては、シクロペンテニールアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール（400）ジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸エステルネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールアジベートのジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールのε-カプロラクトン付加物のジアクリレート、2-（2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル）-5-ヒドロキシメチル-5-エチル-1,3-ジオキサジアクリレート、トリシクロデカンジメチロールジアクリレート、トリシクロデカンジメチロールのε-カプロラクトン付加物のジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、プロピオン酸・ジペンタエリスリトールトリアクリレート、ヒドロキシピバリン酸アルデヒド変性ジメチロールプロパントリアクリレート、プロピオン酸・ジペンタエリスリトールのテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラアクリレート等が挙げられる。

【0023】樹脂オリゴマー成分としては、アクリル系オリゴマー、エステル系オリゴマー、ウレタン系オリゴマー、エーテル系オリゴマー等が挙げられる。これらは単独で使用してもよいが、複数種を組み合わせると、各々異なった特性を持つ印刷受容層が得られる。例えば、アクリル系オリゴマーと共にエステル系オリゴマーを使用すると、耐水性に優れ、硬い層を得ることが出来る。この場合、硬化収縮が大きいので、媒体に反りが生じることがあるが、予め、基板に逆方向の反りを与えておくことにより解決可能である。一方、アクリル系オリゴマーと共にウレタン系オリゴマーを使用すると、ウレタン系オリゴマーは分子量が大きく硬化収縮が小さいため、基板の反り等が生じる可能性は小さくなる。この場合、形成された硬化塗膜は比較的柔らかいものとなる。

【0024】上記のアクリル系オリゴマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸や、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル等のアルキル（メタ）アクリレートの重合体、または、上記モノマーと、スチレン、α-メチルスチレン、（o, m, p）ビニルフェノール等の芳香族ビニル化合物、マレイン酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸などのビニルカルボン酸化合物、グリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル、エチルアクリル酸グリシジル、クロトニルグリシジルエーテル、クロトン酸グリシジル等のグリシジル基含有ビニル化合物、ベンジル（メタ）アクリ

レート等の芳香族アクリレート化合物、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、N、N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート等の置換アルキルアクリレート化合物、(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N、N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N、N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド等のアクリルアミド系化合物、酢酸ビニル、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸クロライド、N-(メタ)アクリロイルモルホリン等から選ばれた化合物との共重合体が挙げられる。

【0025】上記のエステル系オリゴマーとしては、例えば、無水フタル酸とプロピレンオキサイドの開環重合物から成るポリエステルジオールとアクリル酸とのエステル、アジピン酸と1,6-ヘキサジオールから成るポリエステルジオールとアクリル酸とのエステル、トリメリット酸とジエチレングリコールとの反応物から成るトリオールとアクリル酸とのエステル、 δ -バレロラク톤の開環重合物とアクリル酸とのエステル等が挙げられる。

【0026】上記のウレタン系オリゴマーとしては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネートと1,6-ヘキサジオールから成るポリウレタンと2-ヒドロキシエチルアクリレートとの反応物、アジピン酸と1,6-ヘキサジオールから成るポリエステルジオールとトリレンジイソシアネートとを反応させたジイソシアネートオリゴマーに2-ヒドロキシエチルアクリレートを反応させたもの等が挙げられる。

【0027】上記のエーテル系オリゴマーとしては、例えば、ポリプロピレングリコールとアクリル酸とのエステル等が挙げられる。その他、エポキシ樹脂にアクリレートを反応させたエポキシ系オリゴマー、ポリアリレート等も樹脂オリゴマー成分として使用することが出来る。光重合開始剤としては、例えば、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,4-ジエチルチオキサントン、 α -ヘンゾイル安息香酸メチル、4,4-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェン、ベンジル、2-クロロチオキサントン、ジソプロピルチオザンソン、9,10-アントラキノ、ベンソイン、ベンソインメチルエーテル、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、4-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、 α , α -ジメトキシ- α -フェニルアセトン等が挙げられる。

【0028】本発明の光記録媒体における最外層である、光沢プリンタブル層形成用紫外線硬化性樹脂組成物における各成分の含有量は、通常、光重合開始剤が0.1~20重量%、モノマーは50~90重量%、オリゴマーが0~30重量%程度である。オリゴマーの量が

多いと組成物が増粘する傾向があり、塗布が困難になるおそれがある。

【0029】紫外線硬化性樹脂組成物を光沢プリンタブル層の形成に用いる場合、たとえば、インクジェットプリンター使用時にインキ溶媒(一般的には水)を吸収しなければならないため、吸液性、特に吸水性のフィラーを含有させることが望ましい。特に高光沢の層形成に用いることから、塗膜の表面粗さを悪化させず、光の散乱も大きくない物、組成物に色があまり付かないものが望ましい。

【0030】そのような吸水性フィラーとしては、有機・無機物の各種微粒子が挙げられる。例えば、有機物から成る微粒子としては、PMMA樹脂、ポリスチレン樹脂、エポキシ樹脂、フッ素樹脂、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂などの合成樹脂粒子、コーラゲン、シルク、コットン等の天然樹脂粒子が挙げられる。無機物から成る微粒子としては、タルク、マイカの他、アルミニウム、マグネシウム、亜鉛、鉄、マンガン、チタン等の各種金属の酸化物、セラミック等が挙げられる。無機物微粒子の中でも、多孔性のものが特に良好な特性を示し、例として多孔性合成非晶質シリカ、多孔質アルミナ、多孔質炭酸マグネシウム等が挙げられる。

【0031】合成シリカは、製造法により粒径や比表面積などの制御が可能であって、球形で均一な特性の微粒子が得られるという点から推奨される。合成シリカの合成法には乾式法と湿式法とがあるが、多孔質で比表面積が大きいシリカを得るためには湿式法がよい。更に、湿式法には沈殿法とゲル法とがあるが、何れでもよい。これらの粒子の平均粒径は、光記録媒体最表面の表面粗さを悪化させないため、1 μ m以下であることが望ましく、更に好ましくは300nm以下であることが望ましい。

【0032】本発明のプリンタブル層におけるフィラーの配合量は、光沢プリンタブル層を形成する紫外線硬化性樹脂組成物に含まれる光重合開始剤、モノマー、およびオリゴマーの合計を100重量部とした場合、15重量部以上100重量部未満であり、好ましくは15重量部以上60重量部以下、更に好ましくは15重量部以上50重量部以下である。15重量部未満ではインクの水分を吸収する効果に劣り、光沢プリンタブル層の表面がべたついたり印刷後に良好な画像が得られなかったりする。

【0033】紫外線硬化性樹脂組成物は、上記の他、必要に応じ、重合停止剤、保存安定剤、分散剤、消泡剤、紫外線硬化性樹脂以外のバインダー樹脂などを含有していてもよい。本発明における光沢プリンタブル層は、常法に従い、例えば、スピンコート法、ディップコート法、バーコート法、ブレードコート法、エアナイフコート法、ロールコート法、スクリーン印刷法などの方法で前記の紫外線硬化性樹脂組成物を塗布した後に紫外線照

射することによって得られる。

【0034】ところで、通常、光ディスク等のレーベル面への印刷には紫外線硬化型のスクリーン印刷機が使用されているため、これらの印刷機と兼用し、スクリーン印刷によって形成することにより、光沢プリンタブル層形成工程の装置および工程時間が大きく改良される。また、表面粗さが $Ra0.4\mu m$ 以下の均一な塗膜を得るという点で、スピコート法を用いる場合には紫外線硬化樹脂組成物の粘度を40P以下にすることが望ましく、スクリーン印刷法を用いる場合には、40-100Pの範囲にあることが望ましい。

【0035】組成物の硬化に用いる紫外線照射の光源としては、高圧水銀灯、メタルハライドランプ等が使用される。そして、照射エネルギー量は、通常150~2000mJ/cm²、好ましくは250~1000mJ/cm²の範囲から選択される。この際、数秒で塗膜が硬化するため、生産性には優れている。しかし塗膜の形成方法としてスクリーン印刷法を使用した場合、塗膜表面の平滑化、および塗膜からの気泡の放出を瞬時にを行い塗膜面の光沢性を上げる目的で、レベリング剤を添加するのが好ましい。レベリング剤としては、シリコンオイル等が好ましい。

【0036】本発明の光沢プリンタブル層は、例えば該層形成用組成物の粘度を比較的小さくする、配合するレベリング剤を工夫する、フィラーの粒径を小さくする、スクリーン印刷法にて形成する場合にはスクリーンのメッシュを最適化する(例えば#300~400程度にする)等、種々の手段やその組合せにより達成することができる。本発明の光記録媒体において、最外層である樹脂層に接して、または他の層を介して、紫外線硬化性樹脂組成物を用いて形成された下地層を有していてもよい。下地層は不透明であるか、最外層と同様にインク吸収性であるか、或いはその両方であることが好ましい。下地層が、紫外線硬化性樹脂組成物を用いて形成されることが好ましいのは最外層と同様の理由であり、該組成物の成分としては、最外層に関する説明の項で前述したものと同等なものをを用いることができる。下地層を単に不透明な紫外線硬化樹脂層とする場合には、必ずしもインクの吸収を行う必要性はないので、吸液性(吸水性)フィラーは含有してなくてもよい。

【0037】下地層を不透明な層とすることにより、印刷画像がより鮮明に見えるため好ましい。特に、白色や白に近い薄色の下地層を設けることにより、印刷画像の色純度が高く鮮明に見えるため好ましい。下地層を、紫外線硬化性樹脂組成物を用いて形成された、インク吸収性のある層とすることにより、最外層から浸透してきたインクを下地層で吸収し、画像の乾燥性や耐水性を高めることができるため好ましい。

【0038】インク吸収性の下地層を形成とする場合に、最外層と同様な原料を用いることが出来るが、下地

層としては光沢は発現しなくても良いので、よりインクの吸収性に優れた構成にして最外層で吸収したインクを更に内部まで浸透させ、画像の乾燥性や耐水性をより高めることもできる。吸水性フィラー粒子は、下地層表面に多少粗さが出て良いという点から、 $1\mu m$ 以上 $20\mu m$ 以下程度の粒径のものを用いることも出来る。

【0039】これらのいずれの場合でも、紫外線硬化性樹脂組成物のベースの樹脂としてはエポキシ系のオリゴマーやウレタン系のオリゴマーを用いると、自由に着色することができ、硬化収縮も小さいことから、出来上がりの光記録媒体の機械特性が良好となって望ましい。添加剤も、最外層と同様なものをを用いることが出来る。

【0040】下地層の形成には、オフセット印刷、パッド印刷、スクリーン印刷等を用いることが出来る。特にスクリーン印刷は、生産性に優れた大規模な装置が実現されており、このような装置を用いれば最外層のプリンタブル層と同時に形成することも可能であるため望ましい。次に、本発明の光記録媒体を構成する、他の層および層構成等について説明する。

【0041】本発明の光記録媒体は、透明基板上に、少なくとも、記録層、光反射層および最外層の光沢プリンタブル層を積層して成ることが望ましい。また最外層の光沢プリンタブル層と反射層の間に、または下地層と反射層の間に保護層を有していてもよい。尚、最外層は光記録媒体のレーベル面全体を覆っていてもよいが、部分的に覆っていてもかまわない。

【0042】保護層の樹脂の種類は特に制限されないが、最外層の光沢プリンタブル層の場合と同様に紫外線硬化性樹脂が好ましい。具体的には、先に光沢プリンタブル層に使用可能であるとして例示したものと同等のものモノマー、オリゴマー、及び光重合開始剤等を用いることができ、必要に応じて重合停止剤、保存安定剤、消泡剤、バインダ樹脂等を用いることができる点も同様である。ただ、保護層はインクの吸収性を有する必要はないのでフィラーや分散剤等吸収性を付与する為に必要な成分は含んでいなくてよい。

【0043】層形成方法(塗膜方法)としても、光沢プリンタブル層と同様の方法が挙げられるが、中でもスピコート法が最も一般的である。保護層は、必要に応じて2層以上あってもよい。透明基板としては、例えば、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、塩化ビニル樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、アモルファスポリオレフィン等の高分子材料の他、ガラス等の無機材料が使用される。特に、ポリカーボネート系樹脂は、光の透過性が高く且つ光学的異方性が小さいために好ましい。

【0044】透明基板は、通常、その表面には記録位置を表す案内溝やピット等(グループ情報など)が形成される。グループ情報などは、通常、射出成形や注型によって基板を作る際に付与されるが、レーザーカットイン

グ法や2P法(Photopolymer法)より作製してもよい。記録層は、レーザー光の照射により記録可能であれば特に制限されず、無機物質による記録層および有機物質による記録層の何れであってもよい。

【0045】無機物質による記録層には、例えば、光熱磁気効果により記録を行うTb・Fe・CoやDy・Fe・Co等の希土類遷移金属合金が使用される。また、相変化するGe・Te、Ge・Sb・Teの様なカルコゲン系合金も使用し得る。有機物質による記録層には、主として、有機色素が使用される。斯かる有機色素としては、大環状アザヌレン系色素(フタロシアニン色素、ナフタロシアニン色素、ポルフィリン色素など)、ポリメチン系色素(シアニン色素、メロシアニン色素、スタワリウム色素など)、アントラキノ系色素、アズレニウム系色素、含金属アゾ系色素、含金属インドアニリン系色素などが挙げられる。特に、含金属アゾ系色素は、耐久性および耐光性に優れているため好ましい。

【0046】色素含有記録層は、例えば蒸着法や塗布法等で形成することができるが、通常、スピコート、スプレーコート、ディップコート、ロールコート等の塗布方法で成膜される。この際、溶剤としては、ジアセトンアルコール、3-ヒドロキシ-3-メチル-2-ブタノン等のケトンアルコール溶媒、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ溶媒、テトロフルオロプロパノール、オクタフルオロペンタノール等のパーフルオロアルキルアルコール溶媒、乳酸メチル、イソ酪酸メチル等のヒドロキシエチル溶媒が好適に使用される。

【0047】光反射層は、通常、金、銀、アルミニウム、またはこれらの合金等で構成されるが、記録層に有機色素を使用する場合は、特に銀または銀合金によって構成するのが好ましい。金属反射層は、蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法によって成膜される。なお、金属反射層と記録層の間に層間の密着力を向上させるため、または、反射率を高める等の目的で中間層を設けてもよい。

【0048】上記の記録層の厚さは通常10~5000nm、光反射層の厚さは通常50~200nmである。最外層の光沢プリンタブル層の厚さは通常5~50μm、好ましくは10~25μm、下地層の厚さは通常5~50μm、好ましくは5~25μmであり、光沢プリンタブル層と下地層の厚みの合計は好ましくは10~70μm、より好ましくは15~30μmである。下地層の厚みは通常、光沢プリンタブル層の1/3~2倍程度である。保護層の厚さは通常1~10μmである。

【0049】光沢プリンタブル層の厚さが5μm未満の場合、インクの吸収に必要な吸水性フィラーの体積を確保するのが困難であり、吸収できないインクがプリンタブル層表面に残るため、像のにじみの原因となる場合がある。逆に、厚さが50μmを超える場合は、インクの吸収および浸透が層の内部まで進行し、プリンタブル層

表面のインクの発色性が低下し、像の鮮明性が低下するおそれがある。また、前述したように、紫外線硬化性樹脂の収縮応力が大きくなり、光記録媒体に反りを生じて情報の記録及び再生時にエラーを生じる可能性が高くなる。更に、紫外線照射の際に紫外線透過性が劣り、層内部の硬化不足を起こす恐れがある。

【0050】本発明の光記録媒体は、前述してきたように基板上に記録層、反射層、保護層およびプリンタブル層などを順次積層した構造であってもよいが、基板上に記録層や反射層など光記録に必要な層を積層したものに、更に基板を積層した(貼りあわせた)構造であってもよく、この場合、後から貼りあわせた基板の表面(最外層)に本発明の光沢プリンタブル層や下地層を形成すればよい。

【0051】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものでない。

【実施例1】深さ1600Å、幅0.45μmの溝(グループ)付の射出成型ポリカーボネート樹脂基体(直径120mm)上に含金属アゾ色素の溶液を滴下し、スピコート法により500rpmの回転数で塗布し、90℃で30分間乾燥して記録層を形成した。

【0052】次いで、上記の記録層の上に、スパッタリング法により、膜厚800Å(80nm)の銀膜を成膜して反射層を形成した。そして、この反射層の全面に透明な紫外線硬化性樹脂をスピコートした後、紫外線を照射して硬化させ、5μmの保護層を形成した。更に、上記の保護層の全面に表1に示す組成の紫外線硬化性樹脂組成物をスクリーン印刷にて塗布した後、紫外線を照射して硬化させ、膜厚20μmの光沢プリンタブル層を形成した。

【0053】

【表1】

表1 紫外線硬化性樹脂組成物

	含有量 (重量%)
多孔性アルミナ水和物粒子 (一次粒径13nm)	25
アクリロイルモルホリン	40
ポリエチレングリコールモノメチルエーテル アクリレート	10
ポリビニルアルコール	5
ポリビニルブチラール	5
ポリビニルピロリドン	5
光重合開始剤	5
その他添加剤	5

【0054】【実施例2】保護層形成後、最外層形成前に、保護層の全面に表2に示す組成の紫外線硬化性樹脂組成物をスクリーン印刷にて塗布した後、紫外線を照射して硬化させ、膜厚20μmの不透明な紫外線硬化樹脂層(下地層)を形成した以外は、実施例1と同様に光記

録媒体を作成した。

【0055】

【表2】

表2 紫外線硬化性樹脂組成物

	含有量 (重量%)
エポキシアクリレート1	25
エポキシアクリレート2	25
アクリレートモノマー	20
酸化チタン	17
シリカ	5
光重合開始剤	3
その他添加剤	5

【0056】【実施例3】保護層形成後、最外層形成前に、保護層の全面に表3に示す組成の紫外線硬化性樹脂組成物をスクリーン印刷にて塗布した後、紫外線を照射して硬化させ、膜厚20 μ mの吸水性のある紫外線硬化樹脂層（下地層）を形成した以外は、実施例1と同様に光記録媒体を作成した。

【0057】

【表3】

表3 紫外線硬化性樹脂組成物

	含有量 (重量%)
ポリビニルアルコール	5
ポリエチレングリコールモノメチルエーテル	15
アクリレート	
アクリロイルホルリン	45
有機系フィラー	25
シリカ	2
酸化チタン	1
光重合開始剤	3
その他添加剤	4

表4 60°鏡面光沢度及び表面粗さ測定値

	60°鏡面光沢度	Ra (μ m)	
実施例1	85	0.20	保護層+光沢プリンタブル層（スクリーン印刷）
実施例2	75	0.20	紫外線硬化樹脂層+光沢プリンタブル層（スクリーン印刷）
実施例3	80	0.25	吸水性紫外線硬化樹脂層+光沢プリンタブル層（スクリーン印刷）
実施例4	70	0.15	吸水性紫外線硬化樹脂層+光沢プリンタブル層（スピンコート）
比較例1	14	1.00	吸水性紫外線硬化樹脂層+光沢プリンタブル層（スクリーン印刷）

【0061】次に、各実施例および比較例で得られた光記録媒体の最外層に、エプソン社製インクジェットプリンター「PM-900C」で写真画像の印刷を行った。実施例1～3及び比較例1とも、滲みや広がりのない鮮明な画像が得られた。しかし実施例1～3では、比較例1に見られないような表面の光沢があるため、画像は高級感があり、従来光記録媒体のレーベル面へのインクジェット印刷では表現することのできなかった銀塩写真様の風合いを有していた。中でも、実施例4で得られた光記録媒体は、一際美しい画像が得られた。

【0062】以上より、本発明の光記録媒体は、従来品に比べ光沢があり表面粗さの小さい光沢プリンタブル層

【0058】【実施例4】実施例1と同様に、基板上に保護層までを形成した後、最外層形成前に、保護層の全面に表3に示す組成の紫外線硬化樹脂組成物をスクリーン印刷にて塗布した後、紫外線を照射して硬化させ、膜厚20 μ mの吸水性のある紫外線硬化樹脂層（下地層）を形成した。この下地層上に、表1に示す組成の紫外線硬化樹脂組成物をスピンコート法にて塗布し、紫外線を照射して硬化させ、厚さ6 μ mの最外層の光沢プリンタブル層を形成した。

【0059】スピンコート条件は、表1記載の紫外線硬化樹脂組成物10ml程度を光記録媒体のレーベル面内周に滴下し、200rpmで回転させて表面全体に広げた後、2000rpmに回転数を上げて振り切ることによって最外層の光沢プリンタブル層を形成した。上記で得られた光記録媒体の60度鏡面光沢度は70であり、且つ表面粗さはRaは0.15 μ mであった。

【比較例1】表1に記載の組成物の代わりに、表3に示す組成の紫外線硬化樹脂組成物を用いて最外層を形成した点以外は、実施例1と同様に光記録媒体を作成した。

【評価】各実施例および比較例にて作成した光記録媒体の、最外層表面の60°鏡面光沢度を、JIS K5400に準じてCardner社製グロス計で測定した。また、表面粗さ計ミットヨサーフテスター402を用いて表面粗さ（Ra）を測定した。その結果を表4に示す。

【0060】

【表4】

を最外層に設けることにより、インクジェットプリンター等でレーベル面に文字や絵を印刷した場合に、光沢のないプリンタブル層単層の場合よりも高級感があり、銀塩写真用の風合いを有する光記録媒体のレーベル面を提供することが出来た。

【0063】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によればインクジェットプリンター及び感熱転写型プリンターでレーベル面に印刷可能な光記録媒体であって、表面に光沢があり、印字した画像に高級感があってしかも銀塩写真様の風合いをもつ光記録媒体のレーベル面を提供することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

G 1 1 B 11/105

識別記号

5 2 6

F I

B 4 1 M 5/26

キーワード (参考)

H

(72) 発明者 河村 裕二

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

Fターム (参考) 2C056 EA04 FB01 FC06

2H086 BA01 BA15 BA19 BA33 BA36

BA41 BA44

2H111 AA01 AA05 CA03 CA14 CA25

CA30 CA33 CA41

5D029 PA01

5D075 FH10